

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160491

(P 2 0 0 1 - 1 6 0 4 9 1 A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(51) Int. Cl. ⁷

H05B 33/14

C08G 61/00

C09K 11/06

識別記号

680

F I

H05B 33/14

C08G 61/00

C09K 11/06

テ-マコード (参考)

B

680

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全28頁)

(21) 出願番号 特願2000-301079 (P 2000-301079)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 1 0 7 6 7

(32) 優先日 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイトストリート343

(72) 発明者 シイング ツェン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,

ロチェスター, スパニッシュトレイル

132

(72) 発明者 ジャンミン シ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,

ウェブスター, グラウスポイント 34

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

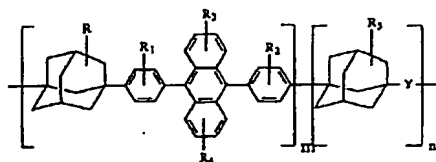
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセント装置

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーEL装置に有用なエネルギーバンドギャップの広い発光ポリマー材料を提供すること。

【解決手段】 アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光材料を含んでなり、前記ポリマー発光材料が下式の9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセン系ポリマーを含むことを特徴とするエレクトロルミネセント装置。

【化1】



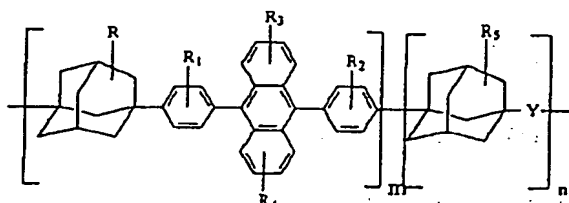
〔上式中、R、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、m、n 及びYの定義については明細書に記載の通り。〕

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光材料を含んでなり、前記ポリマー発光材料が下式の9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセン系ポリマーを含むことを特徴とするエレクトロルミネセント装置。

【化1】



〔上式中、

置換基R、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキルもしくはアルコキシ、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール、F、Cl、Br、シアノ基又はニトロ基を表し、

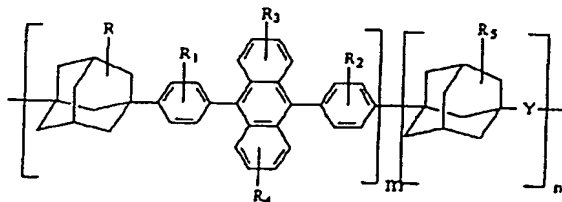
比n/(m+n)は0～1の間にあり、ここでmとnは整数であるが、mは0であることはできず、そしてYは二価の結合基を表す。〕

【請求項2】 前記比n/(m+n)が0.30未満である、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【請求項3】 前記Yがアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【請求項4】 前記Yが、式-R- (Rは1～24個の炭素原子又はN、S、F、Cl、BrもしくはSi原子を含む) で表されるアルキル基又はアルコキシ基を含む、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【請求項5】 前記Yが、式-(Ar₁)-X-(Ar₂)- (Ar₁及びAr₂は炭素原子数6～28の置換



〔上式中、

置換基R、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキルもしくはアルコキシ、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール、F、Cl、Br、シアノ基又はニトロ基を表し、

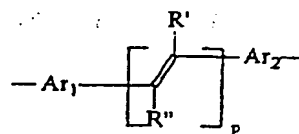
2

もしくは無置換芳香族基を表し、そしてXは0～12個の炭素原子又はN、Si、O、Cl、F、BrもしくはS原子を含む二価の結合基を表す) で表される結合基Xにより結合された二つのアリール基を含む、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【請求項6】 前記Yが、式-(Ar)- (Arは炭素原子数6～28の置換もしくは無置換アリール基を表す) で表される芳香族炭化水素基を含む、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

10 【請求項7】 前記Yが、下式の二重結合により結合された芳香族炭化水素基を含む、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【化2】



20 (上式中、Ar₁及びAr₂は炭素原子数6～28の置換もしくは無置換アリール基を表し、R'及びR''は水素、炭素原子数1～12のアルキル基又はCl、Br、FもしくはCN基を表し、そしてpは1～3の整数である。)

【請求項8】 前記Yが、式-(W)- (Wは、炭素原子数4～40の置換もしくは無置換ヘテロアリール基を表し、且つ少なくとも一つのN、S又はO原子を含む) で表されるヘテロ芳香族基を含む、請求項1に記載のエレクトロルミネセント装置。

【請求項9】 アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光材料を含んでなり、前記ポリマー発光材料が下式の9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセン系ポリマーを含むことを特徴とするエレクトロルミネセント装置。

【化3】

(I)

比n/(m+n)は0～1の間にあり、ここでmとnは整数であるが、mは0であることはできず、そしてYは下記の二価基の二以上を表す。

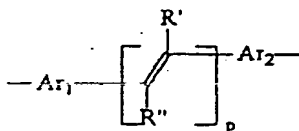
第一グループ：Yが、式-R- (Rは1～24個の炭素原子又はN、S、F、Cl、BrもしくはSi原子を含む) で表されるアルキル基又はアルコキシ基であるも

第二グループ：Yが、式 $-(Ar_1)-X-(Ar_2)-$ $-(Ar_1 \text{ 及び } Ar_2 \text{ は炭素原子数 } 6 \sim 28 \text{ の置換もしくは無置換芳香族基を表し、そして } X \text{ は } 0 \sim 12 \text{ 個の炭素原子又は } N, Si, O, Cl, F, Br \text{ もしくは } S \text{ 原子を含む二価の結合基を表す})$ で表される結合基Xにより結合された二つのアリール基であるもの；

第三グループ：Yが、式 $-(Ar)-$ (Arは炭素原子数 $6 \sim 28$ の置換もしくは無置換アリール基を表す) で表される芳香族炭化水素基であるもの；

第四グループ：Yが、下式の二重結合により結合された芳香族炭化水素基であるもの：

【化4】



(上式中、 Ar_1 及び Ar_2 は炭素原子数 $6 \sim 28$ の置換もしくは無置換アリール基を表し、 R' 及び R'' は水素、炭素原子数 $1 \sim 12$ のアルキル基又は Cl, Br, F もしくは CN 基を表し、そして p は $1 \sim 3$ の整数である。)

第五グループ：Yが、式 $-(W)-$ (Wは、炭素原子数 $4 \sim 40$ の置換もしくは無置換ヘテロアリール基を表し、且つ少なくとも一つの N, S 又は O 原子を含む。) で表されるヘテロ芳香族基であるもの。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネセント (EL) 装置に、より具体的には、ポリマーEL装置の発光材料としてフェニルアントラセン系ポリマーを使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセント装置は、装置を通る電流に応じて発光する光電子装置である。ELの物理モデルは電子と正孔の放射再結合である。通常、用語「発光ダイオード (LED)」は、電流-電圧挙動が非線形である、すなわちEL装置を通る電流が当該EL装置に印加された電圧の極性に依存するようなEL装置を記述する際に用いられる。LEDの製作には有機材料と無機材料の両方が用いられている。無機材料は、 ZnS/Sn 、 Ga/BS 、 Ga/As のようなものが半導体レーザー、小面積ディスプレイ、LEDランプ、等に用いられている。しかしながら、無機材料には、加工が困難であり、大面積化に向かず、また青光の効率が低いという欠点がある。

【0003】EL装置の発光材料として有機ポリマーや小さな有機分子を使用すると、無機材料よりも、製造が容易であり、動作電圧が低く、大面積化やフルカラー表示が可能であるという利点が得られる。高効率多層型有

機LEDがTangらによって最初に発見された (Tang, C. et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913-15)。1990年に、ポリ (フェニルビニレン) (PPV) のような共役ポリマーがBurroughesらによって初めてEL材料として導入された (Burroughes, J. H. Nature 1990, 347, 539-41)。その後の進歩は相当なものであり、ポリマーLEDの安定性、効率及び耐久性が改良された (Sheats, J. R. et al. Science 1996, 273, 884-888; Cacialli, F. et al. Synth. Met. 1994, 67, 157-60; Berggren, M. et al. Nature 1994, 372, 444-6; Spreitzer, H. et al. W098/27136 (1998); Holmes, A. B. et al. W094/29883 (1994); Heinrich B. et al. Adv. Mater. 1998, 10 (16), 1340)。フルカラーEL表示用途には安定で効率の高い高輝度青発光材料が望まれるため、エネルギーバンドギャップが広く青光を発するポリマーが重要な材料となる。このような基本材料があれば、ダウンヒル型エネルギー移動過程により他の色を得ることが可能である。例えば、青色ホストEL材料に少量の緑色又は赤色発光材料をドーピングすることにより、緑色又は赤色のEL発光を得ることができる。共役高分子系LED由来の青光発光についての最初の報告はポリジアルキルフルオレン (PF) についてのものであり (Ohmori, Y. et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1991, 20, L1941-L1943)、次いでポリ (p-フェニレン) (PPP) についてのものがある (Grem, G. et al. Adv. Mater. 1992, 4, 36-7)。共役ポリマーの主鎖に非共役スパーサー基を導入する方法は、共役を破壊し、よってエネルギーバンドギャップを拡大して青発光をさせるための有効な方法である。これらのスパーサー基は、通常、共役の延長を防止し、当該ポリマーの溶解性及びフィルム形成性に寄与する。この方法により、青光発光性PPV (Aguilar, M. et al. Macromolecules 1995, 28, 4598-602)、ポリチオフェン (Andersson, M. R. et al. Macromolecules 1995, 28, 7525-9)、ポリ (オキサジアゾール) (Pei, Q. et al. Adv. Mater. 1995, 7, 559-61) 及びPPP (Hilberer, A. et al. Macromolecules 1995, 28, 4525-9) が製造されている。しかしながら、剛直な共役ポリマー主鎖に柔軟な非共役スパーサー基を導入すると、主鎖の剛性が低下し、当該ポリマーの微視的分子序列に影響を与える (Remmers, M. et al. Macromolecules 1996, 29, 7432-7445)。また、このような基は、電荷担体の注入及び移動に対する障壁として作用することもあり、これがしきい値電圧及び動作電圧を上昇させるおそれがある。したがって、フルカラー表示用の駆動電圧の低い加工可能な新規の青光発光性ポリマーを開発することが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリマーEL装置に有用なエネルギーバンドギャップの広い発光ポリマー材料を提供することにある。本発明のさら

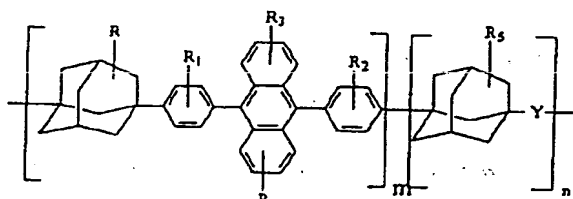
なる目的は、青発光するエネルギーバンドギャップの広い発光ポリマーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、アノード、カソード、及び当該アノードと当該カソードとの間に配置されたポリマー発光材料を含んでなり、当該ポリマー発光材料が下式の9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセン系ポリマーを含むことを特徴とするエレクトロルミネセント装置において達成される。

【0006】

【化5】



【0007】上式中、置換基R、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキルもしくはアルコキシ、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール、F、Cl、Br、シアノ基又はニトロ基を表し、比n/(m+n)は0～1の間にあり、ここでmとnは整数であるが、mは0であることはできず、そしてYは二価の結合基を表す。上式中、Yは、いずれも上式を満たす各種基の中の一つ又は組合せであることができる。

【0008】本発明は、良好な溶解性、低い結晶性、良好な熱安定性をはじめとするいくつかの利点を具備したポリマー発光材料を提供する。基本発色団である9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセンのエネルギーバンドギャップが広いため、そのポリマー鎖にエネルギーバンドギャップの狭い発色団を導入することによって、他の色を発する発光コポリマーを容易に設計し得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、式Iに示した溶解性及び熱安定性の良い剛性アダマンタン系スペーサー基を含有する発光ポリマーを提供する。アダマンタンは、ポリマー主鎖に導入され、そしてポリマーの物理特性を改良することが示されている(Pixton, M. R. et al. Polymer 1995, 36, 3165-72; Chern, Y. T. et al. Macromolecules 1997, 30, 4646-4651; Hsiao, S. H. et al. Macromolecules 1998, 31, 7213-7217)。上記式Iのポリマーにアダマンタン系スペーサー基を導入した場合、T_g、熱安定性、鎖の剛性及び溶解性が高くなると共に、結晶性が低下し且つ固体状態における発光部位の凝集が防止されることが予想される。上記ポリマーにおける発色団の一つは、青発光性部位の9, 10-ジフェニルアント

ラセンである。9, 10-ジフェニルアントラセン発色団のエネルギーバンドギャップは広い。エネルギーバンドギャップは、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)との間のエネルギー準位の差である。第二コモノマー単位Yの導入により、

- 1) ポリマーの溶解性を一層改良し、
- 2) 電子又は正孔の輸送能を改良し、そして
- 3) ポリマーの発光色を調節する、等の目的を達成することができる。

【0010】したがって、第二コモノマーYは、溶解性、又は電子もしくは正孔の輸送移動性、又はエネルギーバンドギャップの狭い発光部位、を改良するための基であることができる。分子内エネルギーダウンヒル移動により緑色又は赤色の発光ポリマーを得ることができる。

【0011】式Iに示したポリマーは、9-(4-アダマンタニル)フェニル-10-フェニルアントラセン単位を含有するホモポリマー又はコポリマーである。比n/(m+n)は0～1の間にあり、ここでmとnは整数であるが、mは0であることはできない。当該比は0.30未満であることが好ましい。置換基R、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキルもしくはアルコキシ、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール、F、Cl、Br、シアノ基又はニトロ基を表す。例えば、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、エチルヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエチルオキシエトキシエチル、フェニル、トリル、ナフチル、キシレン、アントラセン、フェナントレン、フェニルメチレンフェニル、ベンジル、フェノキシ、ピリジル又はチオフェニルを表すことができる。R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は水素、t-ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルオキシ又は4-メトキシフェニルであることが好ましい。

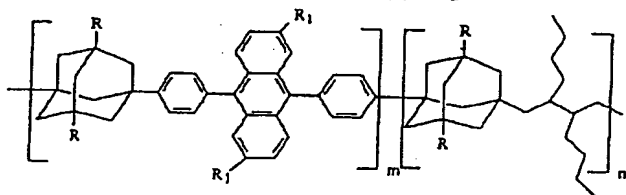
【0012】Yは一又は二以上の二価の結合基を表し、そして置換されていてもいなくてもよいアルキル、アルコキシ、アリール又はヘテロアリール基を表すことができる。二以上の基が含まれる場合、その複数の基は異なってもよい。アルキル基又はアルコキシ基は1～28個の炭素原子を含有する。置換されていてもいなくてもよいアリール基は6～28個の炭素原子を含有し、その中にはフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フルオレン基、フェナントレン基、スピロフェニル基、ペリレン基又はピレン基が含まれる。置換

されていてもいなくてもよいヘテロアリール基は4~40個の炭素原子を含有し、その中にはピリジン、チオフェン、ピロール、ピチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ベンズイミダゾール、ベンゾキサゾール、キノキサリン、フェニルキノリン、ジフェニルオキサジアゾール又はカルバゾールが含まれる。

【0013】上記置換基のいずれにも、炭素原子数1~24のアルキルもしくはアルコキシ基、炭素原子数6~28のアリールもしくは置換アリール、炭素原子数4~40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール、F、Cl、Br、シアノ基又はニトロ基が含まれる。Yは下記のグループの一つ又は二つ以上を含むことができる。

第一グループ：Yは、式(II)：-R-（Rは1~24個の炭素原子を含み、さらにN、S、F、Cl、BrもしくはSi原子を含んでもよい）で表されるアルキル基又はアルコキシ基である。以下、アルキル基又はアルコキシ基の具体例を構成する分子構造を示す。

【0014】

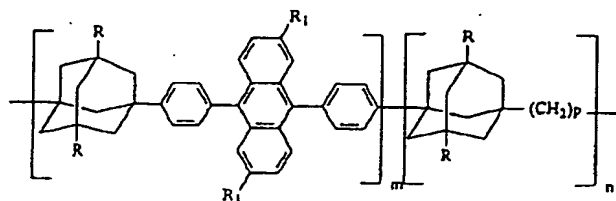


ポリマー6：R=H、R₁=2-エチルヘキシルオキシ

ポリマー7：R=H、R₁=2-エチルヘキシル

ポリマー8：R=n-ヘキシル、R₁=t-ブチル

【化6】



ポリマー1：R=H、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=12

10 ポリマー2：R=Ph、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=12

ポリマー3：R=n-ヘキシル、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=12

ポリマー4：R=n-ヘキシル、R₁=t-ブチル、p=12

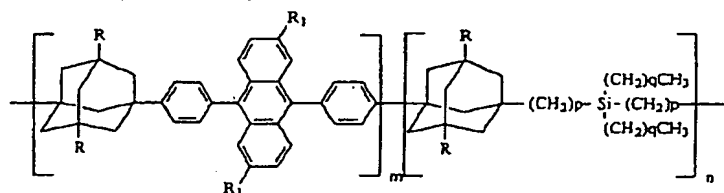
ポリマー5：R=H、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=6

【0015】

【化7】

【0016】

【化8】



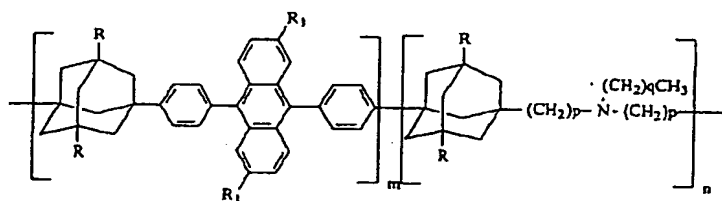
ポリマー9：R=H、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=4、q=3

ポリマー10：R=n-ヘキシル、R₁=t-ブチル、p=4、q=3

ポリマー11：R=n-ヘキシル、R₁=t-ブチル、p=4、q=5

【0017】

【化9】



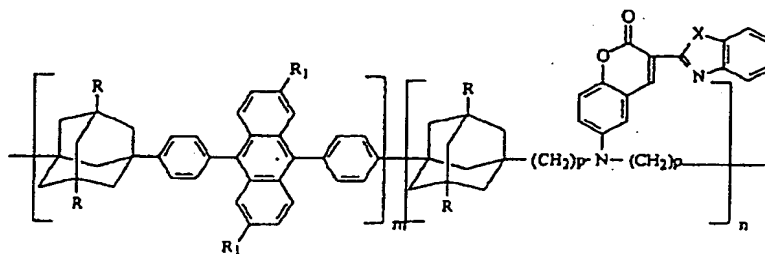
ポリマー12：R=H、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=4、q=3

ポリマー13：R=フェニル、R₁=2-エチルヘキシル、p=4、q=5

ポリマー14：R=n-ヘキシル、R₁=2-エチルヘキシルオキシ、p=4、q=5

【0018】

【化10】



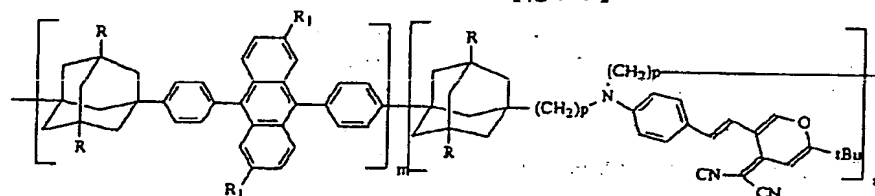
ポリマー15: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $X=O$, $p=6$

ポリマー16: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $X=O$, $p=4$

ポリマー17: $R=2$ -エチルヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $X=S$, $p=4$

【0019】

【化11】



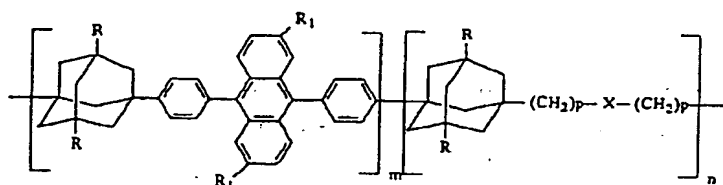
ポリマー18: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=6$

ポリマー19: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=4$

ポリマー20: $R=2$ -エチルヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $p=4$

【0020】

【化12】



ポリマー21: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=12$, $X=O$

ポリマー22: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=$ ヘキシル, $p=6$, $X=O$

ポリマー23: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=6$, $X=SO_2$

ポリマー24: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=4$, $X=SO_2$

ポリマー25: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=n$ -ヘキシル, $p=4$, $X=SO_2$

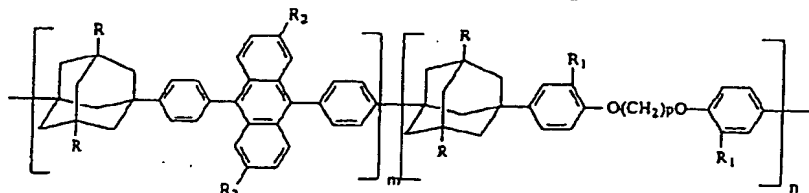
ポリマー26: $R=4$ -メトキシフェニル, $R_1=2$ -エ

30 チルヘキシルオキシ, $p=4$, $X=SO_2$

【0021】第二グループ: Y は、式 III: $-(Ar_1)-X-(Ar_2)-[Ar_1]$ 及び Ar_2 は炭素原子数 6~28 の置換もしくは無置換アリール基を表し、そして X は 0~12 個の炭素原子を含む二価の結合基であって、 N 、 Si 、 O 、 Cl 、 F 、 Br もしくは S 原子を含むことができる) で表される結合基 X により結合された二つのアリール基である。以下、式 III の基の具体例を構成する分子構造を示す。

【0022】

【化13】



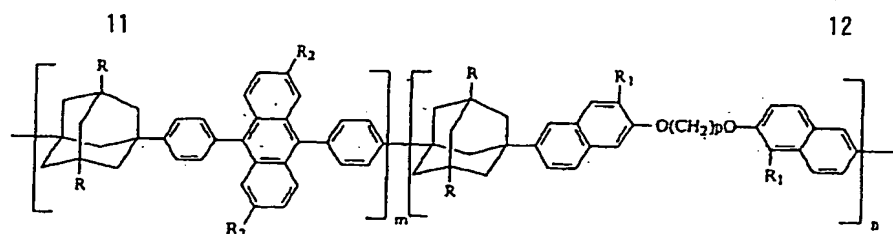
ポリマー27: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=6$

ポリマー28: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=12$

ポリマー29: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=R_2=H$, $p=12$

【0023】

【化14】



ポリマー30: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシル
オキシ、 $p=6$

ポリマー31: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシル
オキシ、 $p=12$

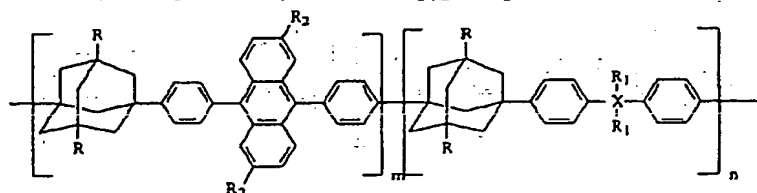
ポリマー32: $R=n$ -ヘキシル、 $R_1=R_2=H$, $p=$

12

ポリマー33: R =フェニル、 $R_1=n$ -ヘキシル、 R_2
= t -ブチル、 $p=6$

【0024】

【化15】



ポリマー34: $R=H$, $X=C$, $R_1=CH_3$, $R_2=2$ -
エチルヘキシルオキシ

ポリマー35: $R=H$, $X=C$, $R_1=CF_3$, $R_2=2$ -
エチルヘキシルオキシ

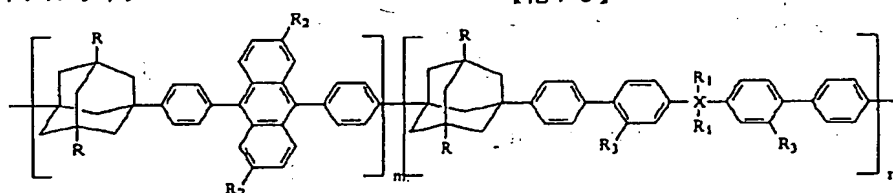
ポリマー36: R =フェニル、 $X=C$, $R_1=CF_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー37: $R=H$, $X=Si$, $R_1=CH_3$, $R_2=2$ -
エチルヘキシルオキシ

ポリマー38: $R=n$ -ヘキシル、 $X=Si$, $R_1=n$ -
ブチル、 $R_2=t$ -ブチル

【0025】

【化16】



ポリマー39: $R=R_1=H$, $X=C$, $R_1=CH_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー40: $R=R_1=H$, $X=C$, $R_1=CF_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

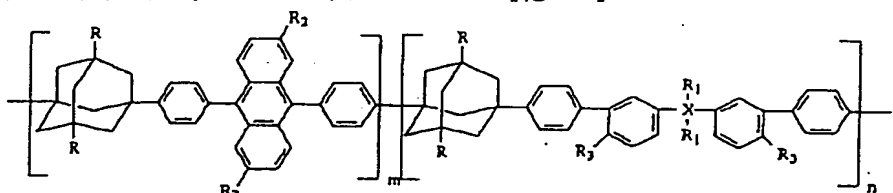
ポリマー41: R =フェニル、 $X=C$, $R_1=CF_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3=n$ -ヘキシル

ポリマー42: $R=R_1=H$, $X=Si$, $R_1=CH_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー43: $R=R_1=n$ -ヘキシル、 $X=Si$, R_1
= n -ブチル、 $R_2=t$ -ブチル

【0026】

【化17】



ポリマー44: $R=R_1=H$, $X=C$, $R_1=CH_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー45: $R=R_1=H$, $X=C$, $R_1=CF_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー46: R =フェニル、 $X=C$, $R_1=CF_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3=n$ -ヘキシル

ポリマー47: $R=H$, $X=C$, R_1 =メトキシ、 $R_2=$
2-エチルヘキシルオキシ、両方の R_1 が一緒に9, 9

-フルオレンを形成

ポリマー48: $R=R_1=H$, $X=Si$, $R_1=CH_3$, R
 $_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

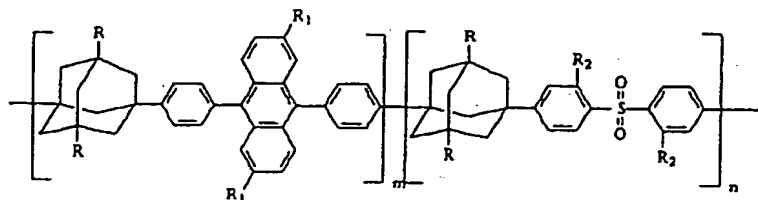
ポリマー49: $R=R_1=n$ -ヘキシル、 $X=Si$, R_1
= n -ブチル、 $R_2=t$ -ブチル

【0027】

【化18】

13

14



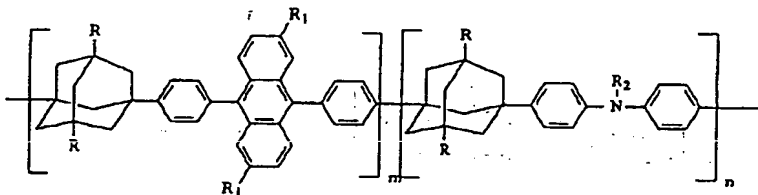
ポリマー50: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ

ポリマー51: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $R_2=$
 $=$ ヘキシルオキシ

ポリマー52: $R=$ フェニル, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ, $R_2=$ ヘキシルオキシ

【0028】

10 【化19】



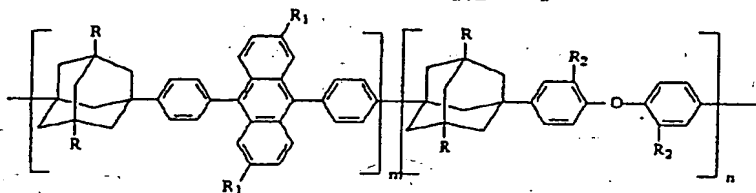
ポリマー53: $R=H$, $R_2=n$ -ブチル, $R_1=2$ -エ
チルヘキシルオキシ

ポリマー54: $R=4$ -メトキシフェニル, $R_2=n$ -ブ
チル, $R_1=2$ -エチルヘキシル

ポリマー55: $R=H$, $R_1=t$ -ブチル, $R_2=2$ -エ
チルヘキシル

【0029】

20 【化20】



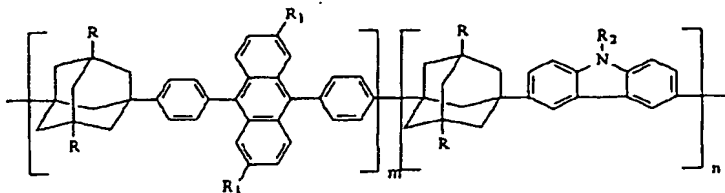
ポリマー56: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ

ポリマー57: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $R_2=$

 $=H$

【0030】

【化21】



ポリマー58: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ
シ, $R_2=n$ -ヘキシル

ポリマー59: $R=$ フェニル, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ, $R_2=n$ -ヘキシル

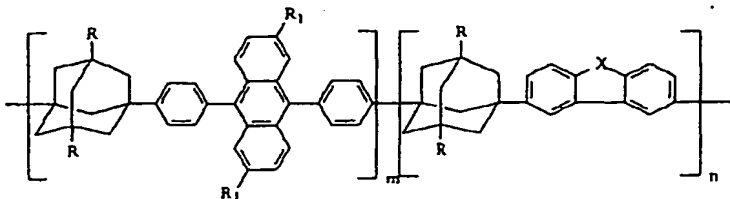
ポリマー60: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $R_2=$

 $=2$ -エチルヘキシル

ポリマー61: $R=4$ -メトキシフェニル, $R_1=2$ -エ
チルヘキシルオキシ, $R_2=2$ -エチルヘキシル

【0031】

【化22】



ポリマー62: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ
シ, $X=O$

ポリマー63: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキ

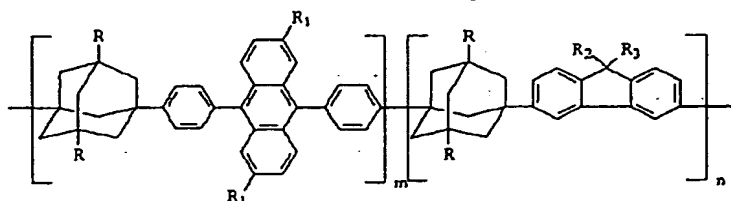
シルオキシ, $X=O$

ポリマー64: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキ
シルオキシ, $X=S$

50

【0032】

【化23】



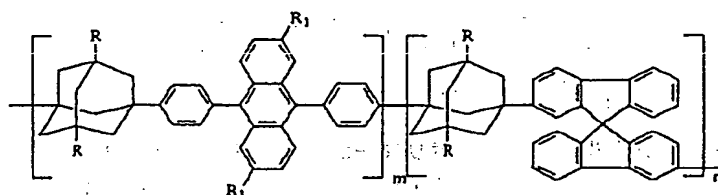
ポリマー65: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ,
 $R_2=R_3=n$ -ヘキシル

ポリマー66: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ,
 $R_2=R_3=$ フェニル

ポリマー67: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 シルオキシ, $R_2=R_3=4$ -メトキシフェニル

【0033】

【化24】



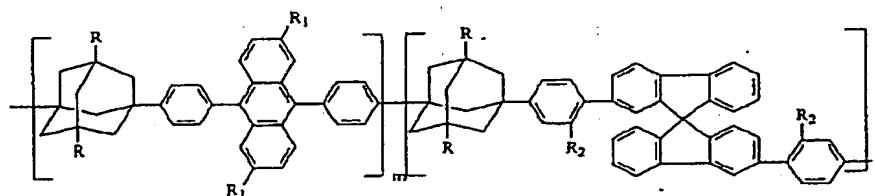
ポリマー68: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー69: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 シルオキシ

ポリマー70: $R=$ フェニル, $R_1=2$ -エチルヘキシル

【0034】

【化25】



ポリマー71: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 オキシ

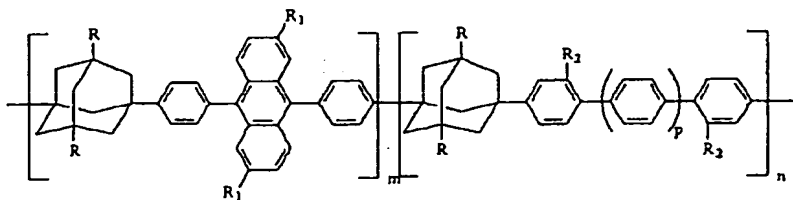
ポリマー72: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 シルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシルオキシ

【0035】第三グループ: Yは、式IV: $-(Ar)-$

〔Arは炭素原子数6~28の置換もしくは無置換アリール基を表す〕で表される芳香族炭化水素基である。以下、式IVの基の具体例を構成する分子構造を示す。

【0036】

【化26】



ポリマー73: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 オキシ, $p=0$

ポリマー74: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
 オキシ, $p=1$

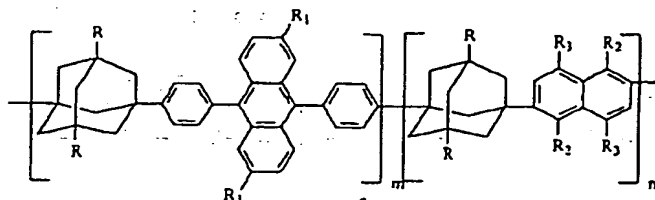
ポリマー75: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル

オキシ, $p=2$

ポリマー76: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=t$ -ブチル, $R_2=n$ -ヘキシル, $p=1$

【0037】

【化27】



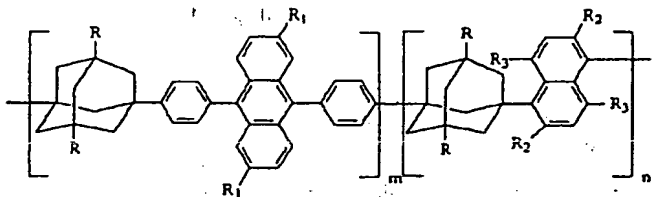
ポリマー77: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3 = H$

ポリマー78: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = H$, $R_3 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

ポリマー79: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

【0038】

10 【化28】



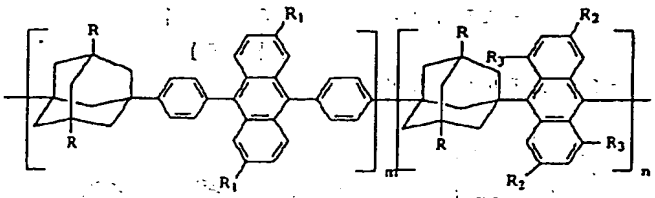
ポリマー80: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3 = H$

ポリマー81: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = H$, $R_3 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

ポリマー82: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

【0039】

20 【化29】



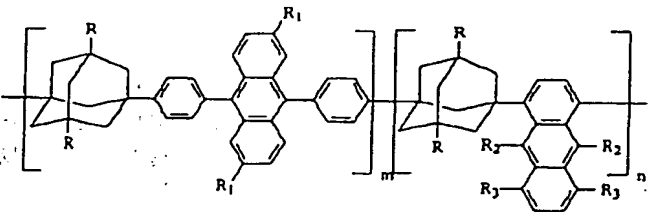
ポリマー83: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3 = H$

ポリマー84: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = H$, $R_3 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

ポリマー85: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

【0040】

30 【化30】



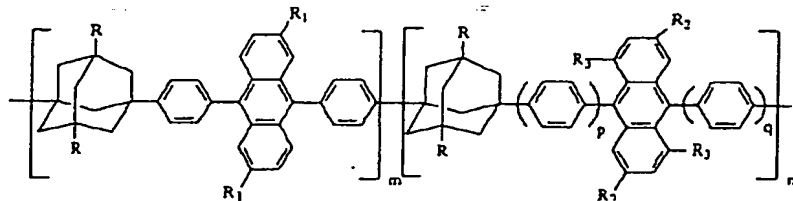
ポリマー86: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3 = H$

ポリマー87: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = t\text{-ブチル}$, $R_2 = H$, $R_3 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

ポリマー88: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

【0041】

40 【化31】



ポリマー89: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_2 = n\text{-ヘキシルオキシ}$, $p = q = 1$

ポリマー90: $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$, $p = q = 1$

ポリマー91: $R = R_3 = H$, $R_1 = R_2 = t\text{-ブチル}$

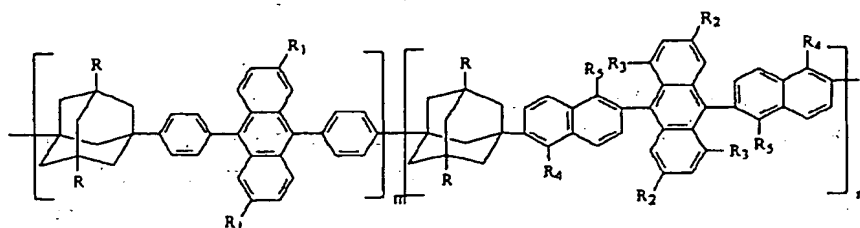
$p = q = 1$

ポリマー92: $R = R_3 = H$, $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $p = q = 1$

50 ポリマー93: $R = n\text{-ヘキシル}$, $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$

シルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_3 = H$ 、 $p = 1$ 、 $q = 2$
 $= q = 2$ 【0042】

ポリマー94： $R = n$ -ヘキシル、 $R_1 = 2$ -エチルヘキ
 シルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_3 = H$ 、 p 【化32】



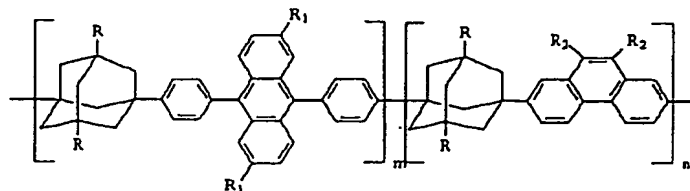
ポリマー95： $R = R_2 = R_4 = R_5 = H$ 、 $R_1 = R_3 =$
 2 -エチルヘキシルオキシ

ポリマー96： $R = R_3 = R_5 = H$ 、 $R_4 = n$ -ヘキシル
 オキシ、 $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー97： $R = R_4 = n$ -ヘキシル、 $R_1 = R_2 = 2$ -
 エチルヘキシル、 $R_3 = R_5 = H$

【0043】

【化33】



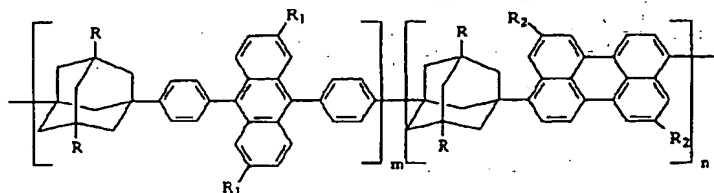
ポリマー98： $R = R_2 = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシル
 オキシ

ポリマー99： $R = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキ
 シ、 $R_2 = n$ -ヘキシル

ポリマー100： $R = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチ
 ル

【0044】

【化34】



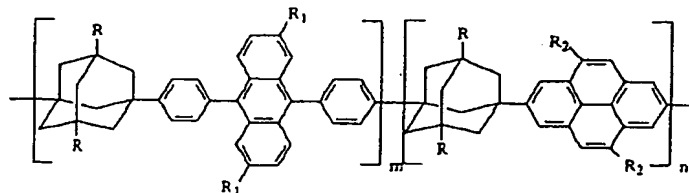
ポリマー101： $R = R_2 = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシル
 オキシ

ポリマー102： $R = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキ
 シ、 $R_2 = n$ -ヘキシル

ポリマー103： $R = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチ
 ル

【0045】

【化35】



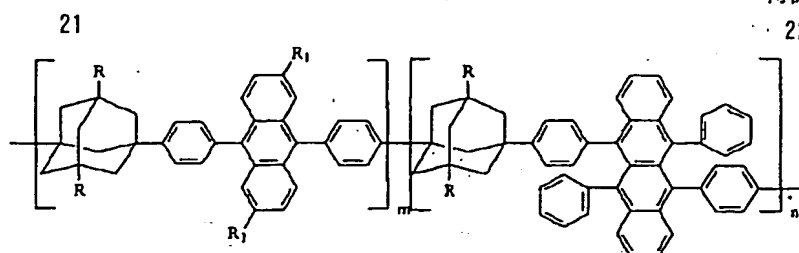
ポリマー104： $R = R_2 = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシル
 オキシ

ポリマー105： $R = H$ 、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキ
 シ、 $R_2 = n$ -ヘキシル

ポリマー106： $R = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチ
 ル

【0046】

【化36】



ポリマー107: R=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ
 ポリマー108: R=n-ヘキシル, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ

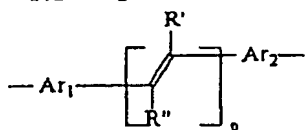
ポリマー109: R=4-ヘキシルフェニル, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ

ポリマー110: R=4-ドデシルフェニル, R₁ = t-ブチル

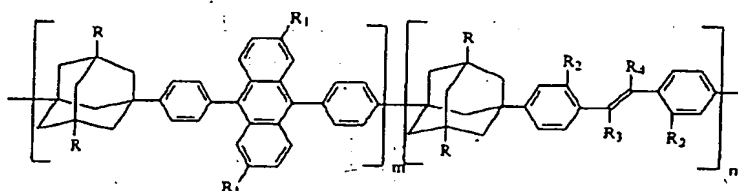
【0047】第四グループ: Yは、下式(V)の二重結合により結合された芳香族炭化水素基である。

【0048】

【化37】



(V)



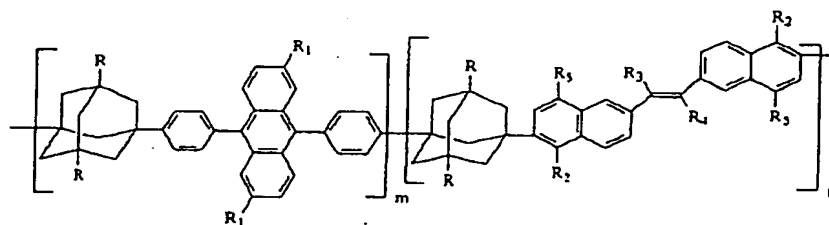
ポリマー111: R=R₂=R₃=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₄ = CN

ポリマー112: R=n-ヘキシル, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₂=R₃=R₄=H

ポリマー113: R=R₂=n-ヘキシル, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₃=H, R₄ = CN

【0051】

【化39】



ポリマー114: R=R₃=R₄=R₅=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₂ = n-ヘキシル

ポリマー115: R=R₃=R₅=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₂ = n-ヘキシル, R₄ = CN

ポリマー116: R=R₃=R₅=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₂ = n-ヘキシルオキシ, R₄ = CN

ポリマー117: R=R₂=R₃=H, R₁ = 2-エチルヘ

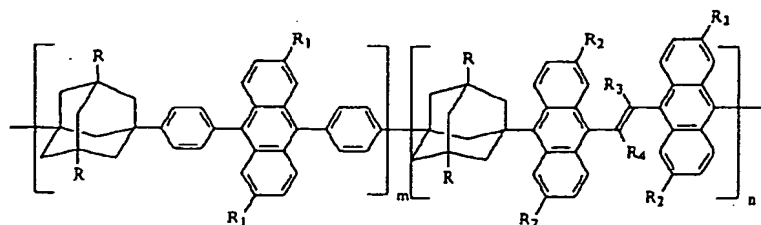
キシルオキシ, R₄ = CN, R₂ = n-ヘキシルオキシ, R₅ = n-ヘキシル

ポリマー118: R=R₂=R₃=H, R₁ = 2-エチルヘキシルオキシ, R₄ = CN, R₂ = n-ヘキシルオキシ, R₅ = n-ヘキシルオキシ

【0052】

【化40】

23

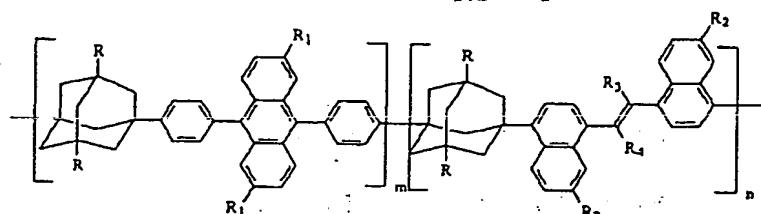


24

ポリマー119: $R = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシル

ポリマー120: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_4 = CN$ 10 【0053】
【化41】

ポリマー121: $R = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = H$, $R_4 = CN$



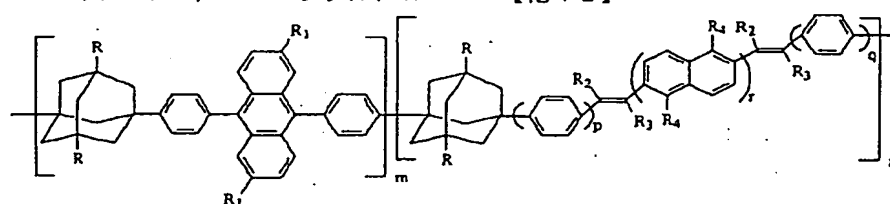
ポリマー122: $R = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシル

ポリマー123: $R = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_2 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_4 = CN$ 20

ポリマー124: $R = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = H$, $R_4 = CN$

ポリマー125: $R = n$ -ヘキシル、 $R_1 = t$ -ブチル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = R_4 = H$

【0054】
【化42】



ポリマー126: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = n$ -ヘキシル、 $p = q = r = 1$

ポリマー127: $R = R_2 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = CN$, $R_4 = n$ -ヘキシル、 $p = q = r = 1$

ポリマー128: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = n$ -ヘキシル、 $p = q = 2$, $r = 1$

ポリマー129: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = n$ -ヘキシルオキシ、 $p = q =$

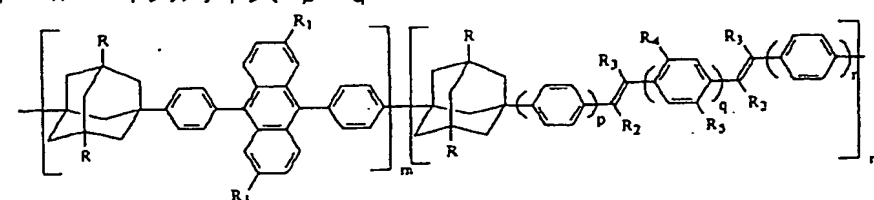
2, $r = 1$

30 ポリマー130: $R = R_2 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = CN$, $R_4 = n$ -ヘキシルオキシ、 $p = q = 2$, $r = 1$

ポリマー131: $R = n$ -ヘキシル、 $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_2 = H$, $R_3 = CN$, $R_4 = n$ -ヘキシルオキシ、 $p = q = 2$, $r = 1$

【0055】

【化43】



ポリマー132: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = R_5 = n$ -ヘキシル、 $p = q = r = 1$

ポリマー133: $R = R_2 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3 = CN$, $R_4 = R_5 = n$ -ヘキシル、 $p = q = r = 1$

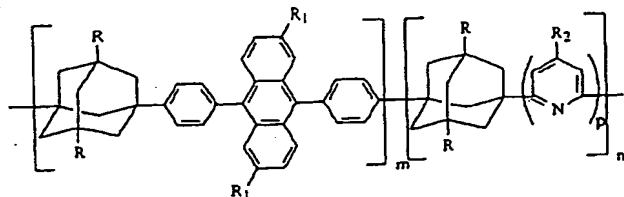
ポリマー134: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = R_5 = n$ -ヘキシル、 $p = r = 2$, $q = 1$

50 ポリマー135: $R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 =$ メトキシ、 $R_5 = 3, 7$ -ジメチルオクチルオキシ、 $p = r = 2$, $q = 1$

25

ポリマー136: $R=R_1=R_2=H$, $R_3=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $p=q=r=2$

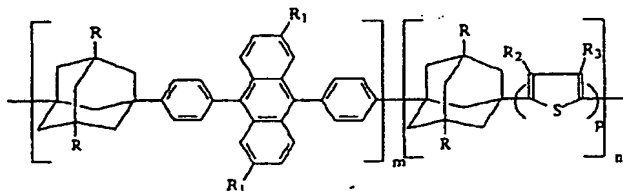
【0056】第五グループ: Yは、式(VI): -(W)- [Wは、炭素原子数4~40の置換もしくは無置換ヘテロアリール基を表し、且つ少なくとも一つ以上のN、



ポリマー137: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=1$

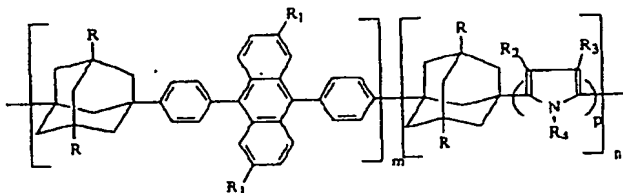
ポリマー138: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $p=1$

ポリマー139: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ



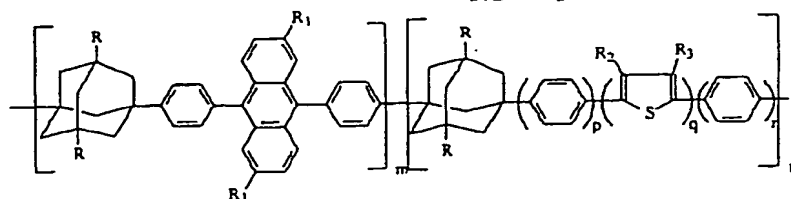
ポリマー141: $R=R_1=R_2=H$, $R_3=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=1$

ポリマー142: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=n$ -ヘキシル, $p=1$



ポリマー144: $R=R_1=R_2=H$, $R_3=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=n$ -ヘキシル, $p=1$

ポリマー145: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=n$ -ヘキシル, $R_4=n$ -ブチル, $p=1$



ポリマー147: $R=R_1=R_2=H$, $R_3=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=q=r=1$

ポリマー148: $R=R_1=R_2=H$, $R_3=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=r=1$, $q=2$

ポリマー149: $R=R_1=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシル

26

S又はO原子を含む。)で表されるヘテロ芳香族基である。以下、式VIの基の具体例を構成する分子構造を示す。

【0057】

【化44】

シ, $R_2=n$ -ヘキシル, $p=2$

ポリマー140: $R=R_1=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $p=2$

【0058】

【化45】

ポリマー143: $R=H$, $R_2=R_3=n$ -ヘキシル, $R_4=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=2$

【0059】

【化46】

ポリマー146: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_2=R_3=n$ -ヘキシル, $R_4=n$ -プロピル, $p=2$

【0060】

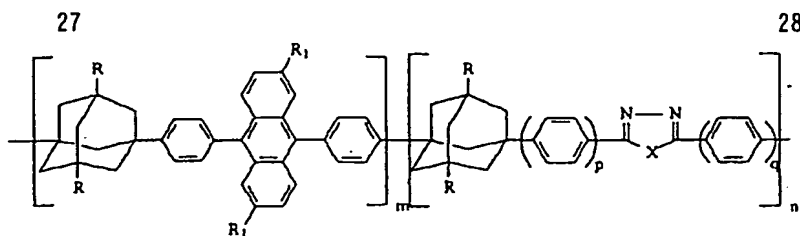
【化47】

オキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $p=q=r=1$

ポリマー150: $R=R_1=n$ -ヘキシル, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ $p=q=r=1$

【0061】

【化48】



ポリマー-151: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $p=q=1$, $X=O$

ポリマー-152: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $p=q=1$, $X=S$

ポリマー-153: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $p=q=1$, $X=N$ -ヘキシル- n

ポリマー-154: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキ

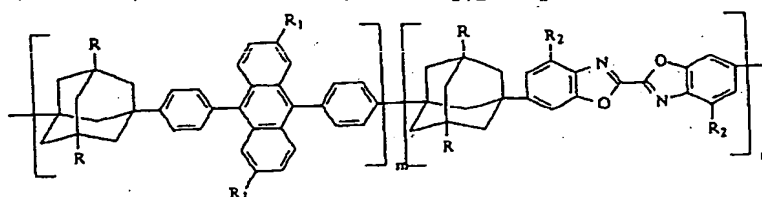
シルオキシ、 $p=q=2$, $X=O$

ポリマー-155: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $p=q=2$, $X=S$

10 ポリマー-156: $R=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $p=q=2$, $X=N$ -ヘキシル- n

【0062】

【化49】



ポリマー-157: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル

オキシ

ポリマー-158: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=フェニル$

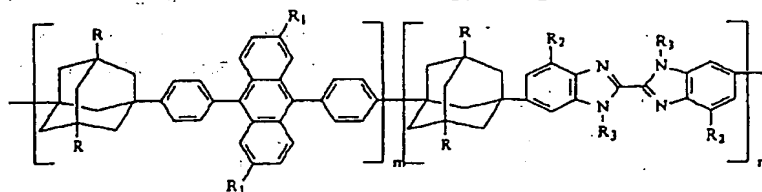
ポリマー-159: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=n$ -ヘキシル

ポリマー-160: $R=R_2=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

【0063】

【化50】



ポリマー-161: $R=R_2=R_3=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー-162: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=R_3=フェニル$

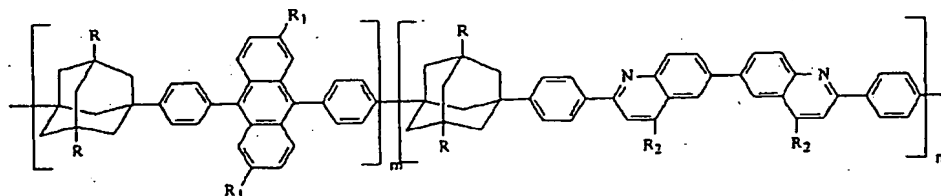
ポリマー-163: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=4$ -メトキシフェニル

ポリマー-164: $R=R_2=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_3=4$ -メトキシフェニル

【0064】

【化51】



ポリマー-165: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

ポリマー-166: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=n$ -ヘキシル

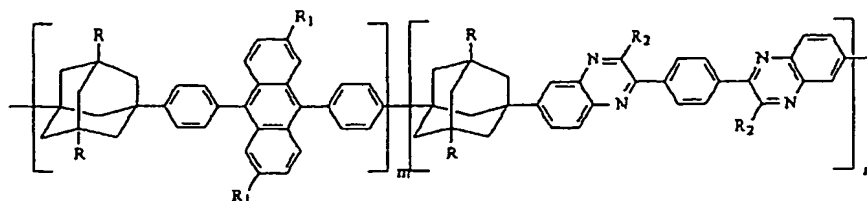
ポリマー-167: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ

シ、 $R_2=フェニル$

ポリマー-168: $R=R_2=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチルヘキシル

【0065】

【化52】



ポリマー169: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ

ポリマー170: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ
シ, $R_2=n$ -ヘキシル

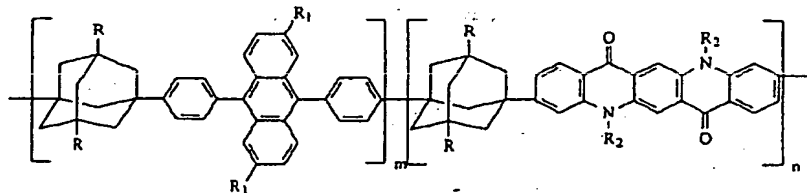
ポリマー171: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ

シ, $R_2=$ フェニル

ポリマー172: $R=R_2=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチ
ルヘキシル

【0066】

【化53】



ポリマー173: $R=R_2=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシル
オキシ

ポリマー174: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ
シ, $R_2=n$ -ヘキシル

ポリマー175: $R=H$, $R_1=2$ -エチルヘキシルオキ
シ, $R_2=$ フェニル

ポリマー176: $R=R_2=n$ -ヘキシル, $R_1=2$ -エチ
ルヘキシル

【0067】式(1)において、Yは、上記分割グルー
プのうちの一つであっても、二以上の組合せであって
もよい。具体的な分子構造体は、上記構造式を任意に組
み合わせたものであってもよい。

【0068】本発明に用いられる重合方法及び得られたポ
リマーの分子量を特に限定する必要はない。ポリマーの
分子量は1000以上、好ましくは3000以上であ
る。当該ポリマーの製造は、縮重合法、好ましくはPd
触媒鈴木カップリング法のような交差カップリング反応
法により行うことができる (Miyaura, N. et al. Chem.
Rev. 1995, 95, 2457)。この反応は、芳香族ボロン酸
(boronic acid) 誘導体の芳香族ハロゲン化物とのカッ
プリングについて鈴木らが最初に報告したものである (Su
zuki, A. et al. Synthetic Comm. 1981, 11(7), 513)

。それ以降、この反応は各種用途向けポリマーの合成
に広く利用されている (Ranger, M. et al. Macromolec
ules 1997, 30, 7686-7691; Kim, S. et al. Macromolec
ules 1998, 31, 964-974; Ng, P.K. Macromol. Rapid Co
mmun. 1997, 18, 1009-1016)。EL装置用の共役ポリマ
ーを合成するための変法が Inbasekaranらにより報告さ
れている (Inbasekaran, M. et al. 米国特許第 5,777,0
70号)。本発明により、上記ポリマーを芳香族ジボロン
酸エステルと芳香族二臭化物との鈴木カップリング反応
により合成した。芳香族ジボロン酸エステルは、対応す

る二ハロゲン化物を $n-BuLi$ とトリメチルボレート
で処理した後、ジアルコールでエステル化することによ
り合成した。ポリマーとモノマーの合成経路を経路1～
6に示す。

【0069】図1に、有機EL装置を構築するために用
いられる基本構造を示す。それは正孔輸送層30と電子
輸送層40を含む二層構造である。電子輸送層40は、
電場発光が発生する発光層でもある。それらが一緒にな
ってEL媒体50を形成する。アノード20が正孔輸送
層に隣接し、そしてカソード60が電子輸送層40に隣
接する。基板は層10である。本図は例示目的にすぎ
ず、個々の層厚は実際の厚さに比例したものではない。

【0070】図2に、EL装置の別の構成を示す。これ
は変型二層構造である。EL媒体は正孔輸送層と電子輸
送層との間に発光層を含む。この発光層は電場発光が
発生する層である。このように、層300は正孔輸送層で
あり、層400は発光層であり、層500は電子輸送層
であり、そしてそれらが一緒になってエレクトロルミネ
セント媒体600を形成する。基板は層100である。
本図は例示目的にすぎず、個々の層厚は実際の厚さに
比例したものではない。

【0071】この二層型EL装置が、高い発光効率と低
い動作電圧を提供する基本構造である。装置性能を高め
るために別のEL装置構造体の実証されている。これら
の別の構造体には、基本の二層構造の他に、(a) 米国
特許第4,356,429号に記載の正孔注入層;

(b) 米国特許第5,776,622号に記載のアルカ
リ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物によるカソ
ード改質; (c) 譲受人共通の米国特許出願第09/1
91,705号に記載のプラズマ蒸着フルオロカーボン
によるアノード改質; 及び (d) 米国特許第4,76

9,292号に記載の正孔輸送層と電子輸送層との間に

31

挿入されたドーピングされた発光層、のような特徴が含まれる。

【0072】図3に、EL装置のさらに別の構成を示す。それは発光層3000がアノード2000とカソード4000の間に挟まれている単層構造である。発光層3000は電荷担体層としても作用する。このように、単層3000がエレクトロルミネセント媒体である。基板は層1000である。本図は例示目的にすぎず、個々の層厚は実際の厚さに比例したものではない。

【0073】本発明の好適なEL装置構造は、アノードと、カソードと、単層のエレクトロルミネセント媒体を含む単層構造である。このエレクトロルミネセント層は発光層であり、電子及び正孔を輸送することもできる。この層の主機能は電場発光のための効率的な発光中心を提供することである。この層は、上記ポリマーの一種もしくは二以上のポリマーの配合物、又は一種以上の蛍光色素(FD)でドーピングされたポリマーを含むことができる。通常、蛍光色素は、ホストポリマーの数モル％以下の水準で存在させるが、EL発光を蛍光色素のものよりも優勢にさせるには十分である。この方法により、高効率EL装置を構築することができる。同時に、発光波長の異なる蛍光色素を使用してEL装置の色を調節することができる。蛍光色素混合物を使用することにより、個々の蛍光色素のスペクトルが合体したEL色特性が得られる。このドーパント計画については米国特許第4,769,292号にEL装置についてかなり詳しく記載されている。ホスト材料中に存在させる場合に発光色相を調節することができるドーパントとして蛍光色素を選ぶ際の重要な基準は、エネルギーバンドギャップの比較対照である。ホスト材料からドーパント分子へエネルギーを効率よく移動させるのに必要な条件は、ドーパントのエネルギーバンドギャップがホストポリマーのそれよりも小さいことである。発光層中のドーパントとして使用するのに好適な蛍光色素として、クマリン類、スチルベン類、ジスチリルスチルベン類、アントラセン誘導体類、テトラセン、ペリレン類、ローダミン類及びアリールアミン類が挙げられが、これらに限定はされない。EL装置の発光層の好適な蛍光色素の分子構造を以下に列挙する。

【0074】

【化54】

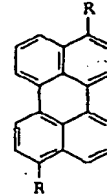
10

20

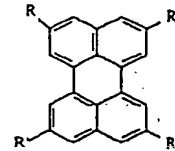
30

40

32

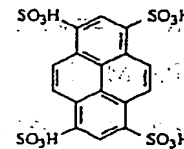


FD 1 R=H

FD 2 R=CO₂Pr-i

FD 3 R=H, R'=t-Bu

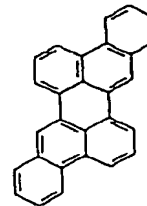
FD 4 R=R'=t-Bu



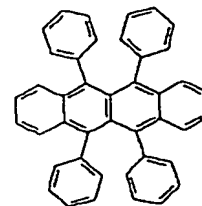
FD 5

【0075】

【化55】



FD 6

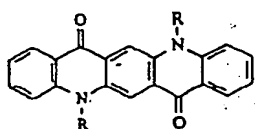


FD 7

【0076】

【化56】

33

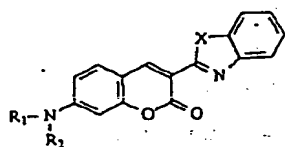


FD 8 R=H

FD 9 R=Me

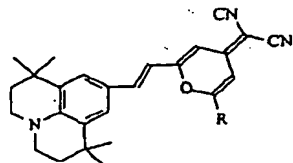
FD10 R=Pr-i

FD11 R=2-エチルヘキシル

FD 12 R₁=R₂=Me, X=OFD 13 R₁=R₂=ヘキシル, X=OFD 14 R₁=R₂=フェニル, X=OFD 15 R₁=R₂=Me, X=SFD 16 R₁=R₂=ヘキシル, X=SFD 17 R₁=R₂=フェニル, X=S

【0077】

【化57】



FD 18 R=n-ヘキシル

FD 19 R=フェニル

34

【0078】上記ポリマーは、そのポリマー溶液をスピン塗布又はインクジェット印刷することにより高品質透明薄膜として付着させることができる。スピン塗布法により層3000を形成させることが好ましく、また一種類のみのポリマーを単層のエレクトロルミネセント媒体として付着させることが好ましい。フルオロカーボンで改質したアノードを形成するのに用いる好適な材料は、先に引用した米国特許出願第09/191,705号に記載されている。本発明のEL装置のカソードを形成するのに用いる好適な材料は、米国特許第5,429,884号及び同第5,776,622号に記載されているMg、Li又はこれらの合金である。

【0079】以下に本発明の具体例を示す。

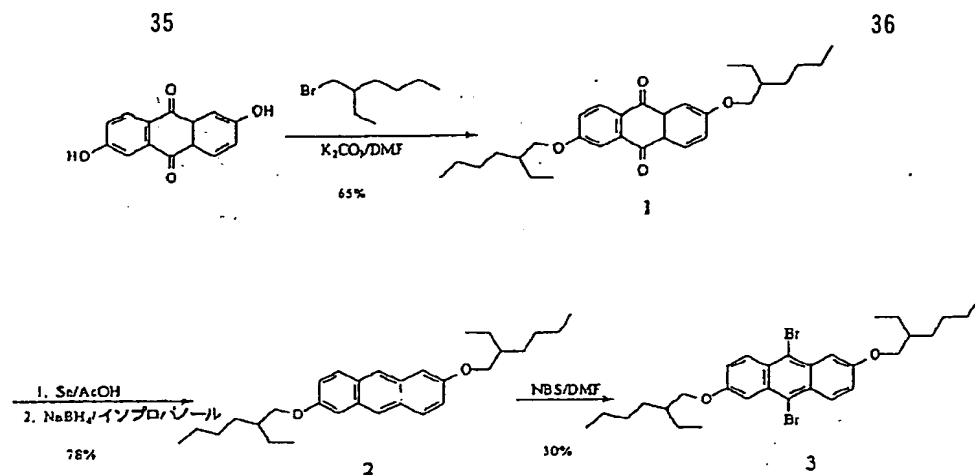
【実施例】本発明とその利点を以下の具体的実施例によりさらに説明する。

モノマーの合成

本発明に用いられるモノマーは特に限定される必要はない。得られたポリマーが一般式(1)を満たすポリマーである限り、いずれのモノマーでも使用することができる。典型的なモノマー及びポリマーの合成を経路1~6に示す。

【0080】

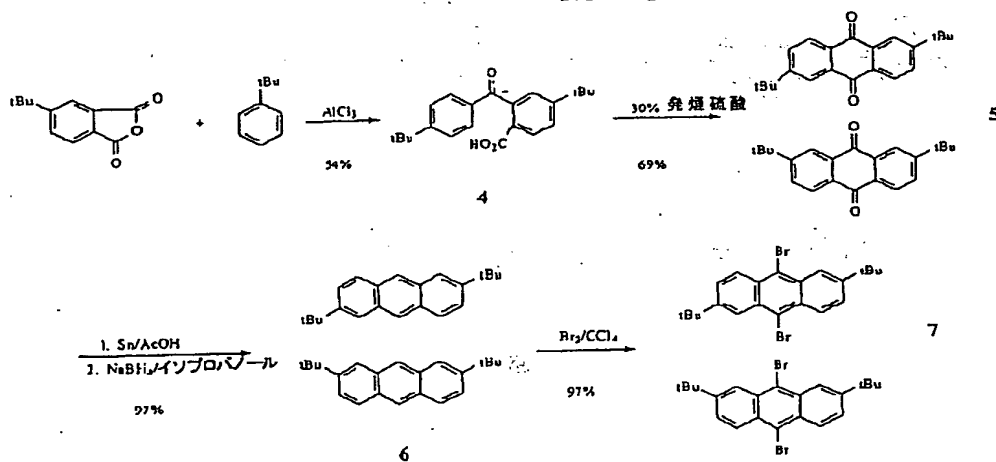
【化58】



経路 1

【 0 0 8 1 】

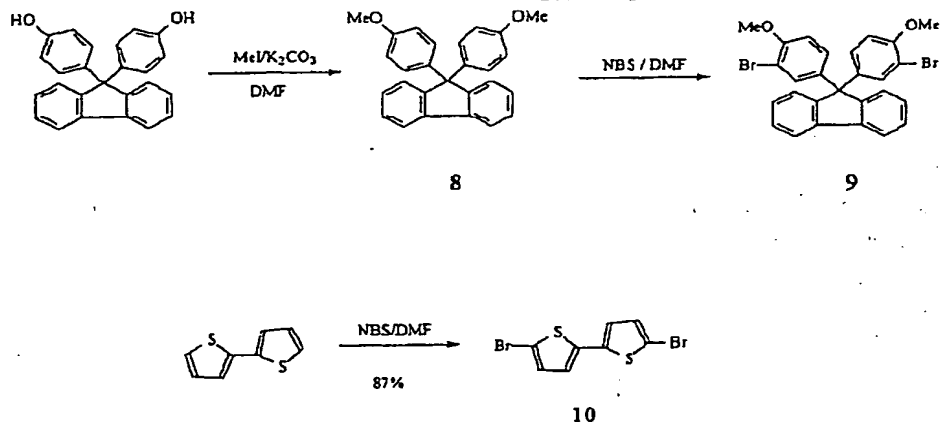
【化 5 9】



経路 2

【 0 0 8 2 】

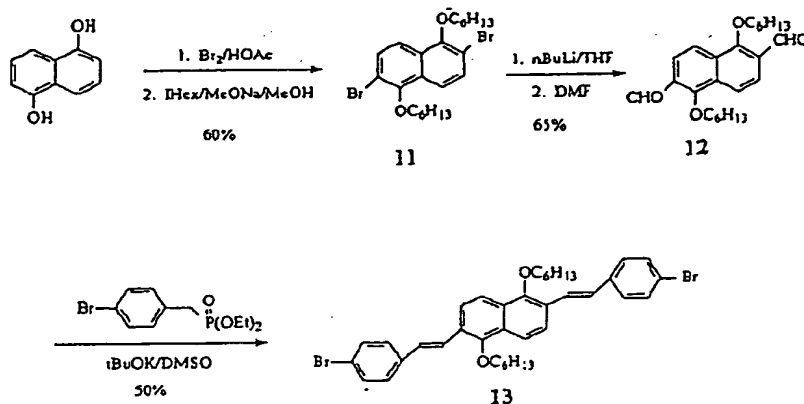
【化 6 0】



経路 3

【0083】

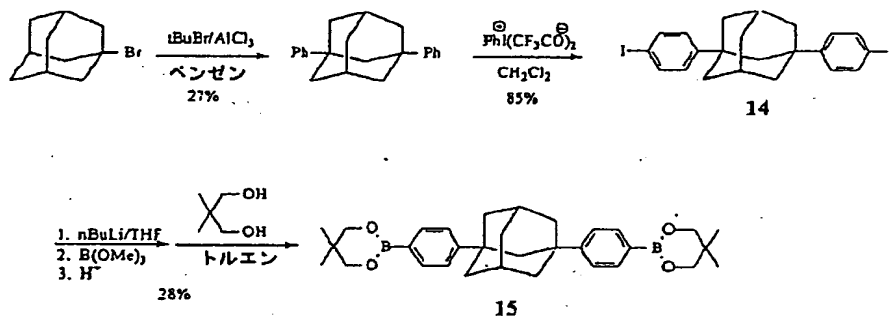
【化 6 1】



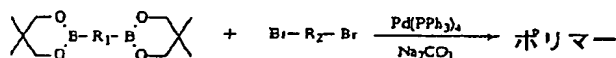
経路 4

【 0 0 8 4 】

【化 6 2】



経路 5



経路 6

【0085】実施例1：2，6-ジ（2-エチルヘキシルオキシ）アントラキノン（化合物1）の合成

2, 6-ジヒドロキシアントラキノン (100.0 g, 0.42 mol) と 2-エチルヘキシルプロミド (165.0 g, 0.86 mol) とを 1 L の DMF に溶かした。この溶液に無水 K_2CO_3 (120.0 g, 0.87 mol) を添加した。その反応を 90℃ で一晩加熱した。DMF の大部分を除去し、500 mL の水を加えた。反応をエーテルで抽出し (3×400 mL)、ブラインで洗浄し (1×200 mL)、そして $MgSO_4$ で乾燥した。溶剤を除去し、その粗生成物をメタノールから再結晶化したところ、黄色の粉末生成物 125.21 g (収率 65%) が得られた。 1H NMR (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.92–0.98 (m, 12H, CH₃), 1.34–1.54 (m, 16H), 1.75–1.81 (m, 2H, CH(CH₃)), 4.02 (d, $J=5.5$ Hz, 4H, OCH₂), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) : 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27; M. p. 49–51°C; FD-MS : m/z 464 (M⁺)

【0086】実施例2：2，6-ジ（2-エチルヘキシ

ルオキシ) アントラセン (化合物2) の合成

1 Lの丸底フラスコに2, 6-ジ(2-エチルヘキシルオキシ) アントラキノン1 (75.0 g、0.16モル) と、錫(80.0 g、0.67モル) と、375 mLの酢酸とを加えた。反応を2時間還流させたところ、その間に反応がスラリー化した。反応を室温にまで冷却し、その最上層をデカントした。固形分を CH_2Cl_2 で洗浄した。有機相を一緒にして水、飽和 NaHCO_3 溶液及びブラインで洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。溶剤を除去したところ72.05 gの黄色固体が得られた。この黄色固体を200 mLのイソプロパノールに溶かし、そして NaBH_4 (6.50 g、0.17モル) を300 mLのイソプロパノールに溶かした溶液に滴下した。反応を一晩加熱還流した。室温にまで冷却した後、反応を希 HCl 溶液で停止させ、その後水に注ぎ込んだ。黄色沈殿物を濾過して集め、水及びエタノールで洗浄し、乾燥させたところ、黄色粉末55.21 g (2段階の収率78%) が得られた。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.92-1.62 (m, 14 H, アルキル)、1.79-1.87 (m, 1 H, アルキル)、3.99 (d, $J=5.7\text{ Hz}$, 2 H, OCH_2)、7.14 (d, $J=9.4\text{ Hz}$, 2 H)、7.17 (s, 2 H, アントラセンの1及び5)、8.17 (s, 2 H, アントラセンの9及び10); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 11.19, 14.10, 23.10, 24.07, 29.18, 30.72, 39.44, 70.48, 104.58, 120.85, 124.09, 128.71, 129.06, 131.30, 156.22; M. p. 60-62°C; FD-MS: m/z 436 (M^+)

【0087】実施例3: 9, 10-ジプロモ-2, 6-ジ(2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン (化合物3) の合成

2, 6-ジ(2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン2 (13.50 g、0.031モル) を150 mLのDMFに添加して0°Cに冷却した。この懸濁液に、60 mLのDMF中のNBS (11.60 g、0.065モル) を添加した。NBSの添加により、反応は透明になり、暗緑色に変わった。反応を窒素下で室温で攪拌した。反応を200 mLの水に注ぎ込み、塩化メチレンで抽出した(3×300 mL)。有機相を一緒にして水(3×100 mL)及びブライン(1×100 mL)で徹底的に洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。溶剤を除去した後、暗褐色の残留物をヘキサンで洗浄し、緑がかった黄色の結晶を集めた。粗結晶をアセトンから再結晶化してフレーク状の緑がかった黄色の蛍光性生成物を得た。濾液を一緒にし、シリカゲルによるクロマトグラフィーでヘキサンを溶離液として精製した。全体の収量: 5.5 g (収率30%)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.93-1.70 (m, 14 H, アルキル)、

1.81-1.89 (m, 1 H, アルキル)、3.12 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 2 H, OCH_2)、7.34 (d, $J=2.2\text{ Hz}$, 2 H)、8.00 (d, $J=9.2\text{ Hz}$, 2 H)、8.71 (s, 2 H, アントラセンの1及び5); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 11.12, 14.10, 23.08, 29.14, 30.52, 39.88, 72.76, 107.74, 117.02, 125.27, 129.51, 129.75, 130.12, 152.87; M. p. 103-105°C; FD-MS: m/z 590 (M^+)

【0088】実施例4: 4-*t*-ブチル-2-ベンゾイル安息香酸 (化合物4) の合成

凝縮器を具備した3口丸底フラスコに窒素下、4-*t*-ブチル-フタル酸無水物(36.0 g、176ミリモル)と*t*-ブチルベンゼンを入れた。反応中に放出される HCl を捕捉するための水ガストラップに凝縮器を結合した。 AlCl_3 (56.0 g、420ミリモル)を少しずつ加えると、その間に混合物が暗褐色に変わった。濃厚混合物では攪拌が困難となった。反応を70°Cで1時間加熱した後、室温にまで冷却した。そのフラスコに氷をゆっくりと加え、次いで濃 HCl 溶液を加えた。フラスコの底に大きな固形塊が付着した。これを水で数回洗浄し、次いで CH_2Cl_2 に溶解し、水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、濃縮したところ、油状固体が得られた。ヘキサンを添加して超音波処理した後、濾過して青白色の固体を集めた。乾燥すると白色固体の生成物32.0 g (収率54%) が得られた。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.33 (s, 18 H)、7.30 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 1 H)、7.43 (d, $J=8.3\text{ Hz}$, 2 H)、7.63-7.70 (m, 3 H)、8.08 (s, 1 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 30.98, 34.92, 125.36, 125.41, 127.78, 127.84, 128.02, 129.51, 129.60, 129.81, 134.56, 139.83, 152.94, 156.80, 170.80, 196.89

【0089】実施例5: 2, 6/2, 7-ジ-*t*-ブチル-アントラキノン (化合物5) の合成

丸底フラスコに4-*t*-ブチル-2-ベンゾイル安息香酸4 (32.0 g、95ミリモル)を入れ、次いで発煙硫酸(30%、290 mL)を添加した。反応混合物は黒色になり、反応温度を120°Cに上げて3時間攪拌した。混合物を水中に注ぎ込んだ。水性混合物を CH_2Cl_2 で抽出(5×)し、 Na_2SO_4 で乾燥し、濃縮したところ、暗色固体が得られた。この固体を、 CH_2Cl_2 を溶離液とするシリカゲルカラムを通過させた。濃縮後、黄褐色の固体をヘキサンから再結晶化し、黄色結晶の生成物21.0 g (収率69%)を得た。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.42 (s, 18 H)、7.80 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 1 H)、7.81

(d, J=8.2 Hz)、8.20 (d, J=8.2 Hz, 1H)、8.22 (d, J=8.2 Hz, 1H)、8.31 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl₃): 31.01, 35.58, 123.83, 123.90, 127.17, 127.28, 131.08, 131.15, 131.34, 131.42, 133.40, 133.49, 157.94, 158.05, 182.76, 183.78

【0090】実施例6: 2, 6-ジ-*t*-ブチル-アントラセン (化合物6) の合成
丸底フラスコに 2, 6-ジ-*t*-ブチル-アントラキノン5 (10.0 g, 31.3ミリモル) と、錫 (18.0 g, 151ミリモル) と、50 mL の氷酢酸とを加えて加熱還流した。加熱中、アントラキノン5が溶液となり、そして新たな固形分が析出し始めた。3時間後、TLCは出発原料5のすべてが消失したことを示した。室温にまで冷却した後、混合物を水中に注ぎ込み、30分間攪拌した。CH₂Cl₂を添加し、そして分離した後、水層をCH₂Cl₂ (3×) で抽出した。有機層を一緒にしてNa₂SO₄で乾燥し、濃縮したところ、粘性のある油状固体が得られた。これをさらに精製することなく後続の反応に用いた。その油状固体を10 mL のイソプロピルアルコールに溶かし、NaBH₄ (13.0 g, 333ミリモル) を少しずつ添加した。反応を一晩還流した。TLCは反応の完結を示した。室温にまで冷却した後、反応をHCl (6M) 溶液で中和し、その間に溶液から固体が析出した。さらに水を追加し、減圧濾過により生成物を集め、これを水で徹底的に洗浄して炉で乾燥したところ、8.80 g の生成物 (収率97%) が得られた。 ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.43 (s, 18 H)、7.48-7.53 (m, 2H)、7.85-7.91 (m, 2H)、8.26-8.30 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl₃): 30.98, 34.89, 122.17, 122.25, 124.51, 124.70, 124.91, 125.36, 125.80, 127.71, 127.77, 130.05, 130.45, 131.55, 131.96, 147.23, 147.43

【0091】実施例7: 2, 6-ジ-*t*-ブチル-9, 10-ジブromoアントラセン (化合物7) の合成

2, 6-ジ-*t*-ブチル-アントラセン6 (4.0 g, 13.8ミリモル) を150 mL のCCl₄に溶かし、次いで臭素 (1.42 mL, 27.6ミリモル) を滴下した。室温で一晩攪拌した後、TLCは反応の完結を示した。反応混合物を水に注ぎ込み、チオ硫酸ナトリウムの濃縮溶液を添加した。60分間攪拌した後、層を分離させ、水層をCH₂Cl₂ (3×) で抽出し、有機層を一緒にしてNa₂SO₄で乾燥し、濃縮したところ、黄色固体が得られた。この固体をEtOHから再結晶化し

て高純度生成物6.02 g (収率97%) を得た。 ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.48 (s, 18 H)、7.69-7.71 (m, 2H)、8.45-8.51 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl₃): 30.88, 35.28, 122.59, 122.93, 126.87, 128.00, 129.88, 130.64, 149.77; M. p. 150-152°C; FD-MS: m/z 368 (M⁺)

【0092】実施例8: 9, 9-ビス(4-メトキシフェニル)-9-フルオレン (化合物8) の合成

丸底フラスコに、窒素下で、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-フルオレン (50.0 g, 142ミリモル) と、炭酸カリウム (40.0 g, 0.29モル) と、ヨードメタン (35 mL, 0.562モル) とを入れた。室温で48時間攪拌した後、TLCは反応の完結を示した。DMFの大部分を留去し、反応混合物を水に注ぎ込んだ。白色固体が析出し、そして60分間攪拌した後、その白色固体を減圧濾過により集めた。この物質を、溶離液としてヘキサン: CH₂Cl₂ (3: 1) を用いたシリカゲルカラムで精製したところ、50.8 g の生成物が白色固体として得られた (収率94%)。 ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.73 (s, 6H)、6.74 (d, J=6.9 Hz, 4H)、7.10 (d, J=6.8 Hz, 4H)、7.22-7.38 (m, 6H)、7.74 (d, J=7.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl₃): 55.18, 113.54, 120.10, 126.01, 127.29, 127.64, 129.16, 138.12, 139.96, 151.88, 158.30

【0093】実施例9: 2, 7-ジブromo-9, 9-ビス(4-メトキシフェニル)-9-フルオレン (化合物9) の合成

丸底フラスコに、窒素下で、9, 9-ビス(4-メトキシフェニル)-9-フルオレン8 (5.0 g, 13.2ミリモル) と、NBS (4.9 g, 27.7ミリモル) と、無水DMF (75 mL) とを入れた。反応を室温で15時間攪拌した。TLCは反応の完結を示した。反応混合物を水に注ぎ込み、白色固体が析出した。生成物を濾過し、水で洗浄し、乾燥したところ、6.6 g (収率94%) が得られた。 ^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.79 (s, 6H)、6.72 (d, J=8.7 Hz, 2H)、7.07 (dd, J₁=8.6 Hz, J₂=2.3 Hz, 2H)、7.22-7.37 (m, 8H)、7.73 (d, J=8.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl₃): 56.19, 63.49, 111.55, 111.67, 120.34, 125.80, 127.80, 127.93, 128.00, 128.10, 139.16, 150.54, 154.75; FD-MS: m/z 536 (M⁺)

【0094】実施例10: 5, 5'-ジブromo-2,

2'-ビチオフェン(化合物10)の合成

2, 2'-ビチオフェン(10.0g, 0.060モル)を70mLのDMFに溶かし、0℃に冷却した。この溶液に、80mLのDMF中のNBS(22.50g, 0.126モル)を添加した。NBSの添加により大量の白色析出物が生成した。室温で1時間攪拌した後、TLCは反応の完結を示した。析出物を濾過して集め、これを水で洗浄した。粗生成物をトルエンから再結晶化したところ、フレーク状のオフホワイト色の結晶17.03gが得られた(収率87%)。¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 6.83(d, J=3.8Hz, 2H)、6.94(d, J=3.8Hz, 2H)

【0095】実施例11: 2, 6-ジブプロモ-1, 5-ジヘキシルオキシナフタレン(化合物11)の合成

1, 5-ジヒドロキシナフタレン(20.0g, 0.125モル)を400mLの酢酸に溶かし、0℃に冷却した。この溶液に臭素(40.0g, 0.250モル)を滴下した。室温で反応を滴下後1時間攪拌し、氷浴中で冷却した。結晶を濾過して集め、水で洗浄し、そして乾燥したところ、明灰色固体の2, 6-ジブプロモ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン36.1g(収率90%)が得られた。その生成物(36.0g, 0.114モル)を、320mLのメタノール中、ナトリウムメトキシド(13.0g, 0.24モル)及びヨードヘキサン(50.0g, 0.24モル)と混合した。その混合物を一晩還流して室温にまで冷却した。暗色固体を集め、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物を塩化メチレンに溶かし、次いで短いパッドのシリカゲルを通過させて暗色極性不純物を除去した。その後、生成物をメタノールから再結晶化してフレーク状の白色結晶25.5g(収率60%)を得た。¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.93(t, J=6.8Hz, 6H)、1.36-1.41(m, 8H)、1.55-1.60(m, 4H)、1.88-1.98(m, 4H)、4.06(t, J=6.6Hz, 4H)、7.58(d, J=9.0Hz, 2H)、7.73(d, J=9.0Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.11, 131.03, 148.04, 152.86; M. p. 41-43℃; FD-MS: m/z 486(M⁺)

【0096】実施例12: 1, 6-ジヘキシルオキシナフタレン-2, 6-ジカルボキサルデヒド(化合物12)の合成

乾燥窒素下、2, 6-ジブプロモ-1, 5-ジヘキシルオキシナフタレン11(13.0g, 0.027モル)を110mLの無水THFに溶かして-78℃に冷却した。この溶液に、nBuLi溶液(2.5Mヘキサン溶液、32mL, 0.080モル)を、温度を-60℃よ

り低く維持するためシリンジを介してゆっくりと添加した。添加後、溶液を-78℃で1時間攪拌した。無水DMF(17mL, 0.21モル)をシリンジで添加した。反応を室温で一晩攪拌した。反応を水で停止させ、エーテル(3×100mL)で抽出した。有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄で乾燥した。溶剤を除去した後、粗生成物をヘキサンから再結晶化したところ、明黄色粉末状の生成物6.72g(収率65%)が得られた。¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.93

(t, J=6.7Hz, 6H, CH₃)、1.37-1.42(m, 8H, アルキル)、1.55-1.60(m, 4H, アルキル)、1.95-2.00(m, 4H, アルキル)、4.15(t, J=6.7Hz, 4H, OCH₂)、7.92(d, J=8.8Hz, 2H, ナフチル)、7.89(d, J=8.8Hz, 2H, ナフチル)、10.60(s, 2H, CHO); ¹³C NMR(CDCl₃): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51; M. p. 50-52℃; FD-MS: m/z 384(M⁺)

【0097】実施例13: 2, 6-ジ(2-(4-ブプロモフェニル)エテニル)-1, 5-ジヘキシルオキシナフタレン(化合物13)の合成

1-ブプロモ-4-メチレンジエチルホスフェートベンゼン(11.56g, 0.038モル)(4-ブプロモベンジルブプロミドとトリエチルホスフィットとの反応から合成したもの)を60mLの無水DMSOに溶かし、その溶液を0℃に冷却した。この溶液に、カリウムt-ブトキシド(4.65g, 0.041モル)を添加した。そのオレンジ赤色溶液を窒素下、0℃で30分間攪拌した。その溶液に、20mLの無水THF中の1, 6-ジヘキシルオキシナフタレン-2, 6-ジカルボキサルデヒド12(7.20g, 0.019モル)を滴下した。すぐに黄色沈殿物が生成した。反応をTLCで追跡した。3時間後、反応混合物を250mLの氷水に注ぎ込み、黄色沈殿物を濾過して集め、乾燥させた。粗生成物をトルエンから3回再結晶化したところ、微細な黄色針状結晶6.51g(収率50%)が得られた。¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.94(t, J=6.7Hz, 6H, CH₃)、1.41(m, 8H, アルキル)、1.63-1.68(m, 4H, アルキル)、1.92-1.97(m, 4H, アルキル)、4.00(t, J=6.4Hz, 4H, OCH₂)、7.13(d, J=16.5Hz, 2H, ビニル)、7.42(d, J=8.4Hz, 4H, フェニル)、7.50(d, J=8.4Hz, 4H, フェニル)、7.60(d, J=16.5Hz, 2H, ビニル)、7.74(d, J=8.8Hz, 2H, ナフチル)、7.88(d, J=8.8Hz, 2H, ナフチル); ¹³C NMR

($CDCl_3$) : 1.4, 0.7, 2.2, 7.2, 2.6, 1.2, 3.0, 5.0, 3.1, 8.0, 7.5, 8.3, 1.18, 8.1, 1.21, 4.0, 1.23, 6.2, 1.23, 9.4, 1.26, 2.1, 1.28, 0.1, 1.28, 2.6, 1.29, 7.1, 1.31, 8.7, 1.36, 7.5, 1.53, 4.7, 1.76, 8.8; M. p. 170-172°C; FD-MS: m/z 688 (M^+)

【0098】実施例14: 1, 3-ジ(4-ヨードフェニル)アダマンタン(化合物14)の合成

1, 3-ジフェニルアダマンタンを以下のように合成した。1050 mLのベンゼンに1-ブロモアダマンタン(30.0 g, 0.139 mol)とt-BuBr(38.20 g, 0.278 mol)とを溶かした溶液を加熱還流した。この還流溶液に乾燥塩化アルミニウム(1.50 g, 0.011 mol)を添加した。反応を激しく還流させながら20分間加熱した。大量のHBrが発生し、これをNaOH水溶液で捕捉した。次いで、この反応を600 mLの水に注ぎ込み、さらに600 mLのエーテルを加えた。その混合物を30分間攪拌した。不溶部分(1, 3, 5-トリフェニルアダマンタン)を濾別し、そしてエーテル層を乾燥し蒸発させた。固体残留物をエーテルを用いて粉碎し、残留するトリフェニルアダマンタンを生成物の1, 3-ジフェニルアダマンタンから分離した。濾液を蒸発させ、その残留物をメタノールから再結晶化したところ、白色結晶性生成物10.8 g(収率27%)が得られた。 1H NMR($CDCl_3$) δ (ppm): 1.80 (s, 2H), 1.97 (s, 8H), 2.05 (s, 2H), 2.32 (s, 2H), 7.16-7.42 (m, 10H); M. p. 149-151°Cピス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼン(26.24 g, 0.061 mol)と1, 3-ジフェニルアダマンタン(16.00 g, 0.055 mol)とを150 mLの無水 CH_2Cl_2 に溶かした。この溶液に、昇華ヨウ素(14.08 g, 0.055 mol)を添加し、その暗紫色溶液を乾燥窒素下、ピンク色が消えるまで室温で3時間攪拌した。生成物の大部分が微細な白色結晶として反応から析出した。これらの結晶を濾過して集め、少量の CH_2Cl_2 で洗浄したところ、24.0 gの高純度生成物が得られた。濾液を希チオ硫酸ナトリウム溶液(2×80 mL)及び水(1×80 mL)で洗浄し、そして $MgSO_4$ で乾燥した。溶剤を蒸発させ、その残留物をアセトンで洗浄して濾過したところ、2.90 gの生成物が得られた(全体の収率90%)。 1H NMR($CDCl_3$) δ (ppm): 1.76 (s, 2H), 1.88 (s, 8H), 1.93 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 7.10 (d, J=8.5 Hz, 4H, 芳香族), 7.6 (d, J=8.5 Hz, 4H, 芳香族); ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ (ppm): 29.33, 35.61, 37.14, 41.96, 48.52, 91.04, 127.11, 137.50

21, 150.05; M. p. 100-102°C; FD-MS: m/z 540 (M^+)

【0099】実施例15: アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート(化合物15)の合成

1, 3-ジ(4-ヨードフェニル)アダマンタン(化合物14)(27.0 g, 0.050 mol)を200 mLの無水THFに溶かし、その溶液を-78°Cに冷却した。この溶液に、n-BuLi溶液(2.5 Mヘキサン溶液60 mL, 0.150 mol)を温度が-60°C未満に維持されるようにゆっくりと添加した。その混合物を-78°Cで1時間攪拌し、そしてトリメチルボレート(22 mL, 0.200 mol)をゆっくりと添加した。反応混合物を室温になるまでゆっくりと温めて、室温で一晩攪拌した。反応を希HCl溶液で停止させ、窒素下、1時間攪拌した。次いで、反応混合物をエーテルで5回抽出し、 $MgSO_4$ で乾燥した。溶剤を蒸発させ、その粗生成物を精製することなくジボロネートの合成に使用した。上記粗生成物のジボロン酸と2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール(ネオペンチルグリコール)(10.4 g, 0.1 mol)を300 mLのトルエンに溶かし、Dean-Starkトラップを付けて激しく還流させながら一晩加熱した。反応完結後、トルエンを蒸発させ、その粗生成物をトルエンから再結晶化させたところ、7.10 gの生成物が白色固体として得られた。 1H NMR($CDCl_3$) δ (ppm): 1.00 (s, 12H, CH_3), 1.78 (s, 2H), 1.96 (s, 8H), 2.05 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 3.74 (s, 4H, CH_2), 7.37 (d, J=8.1 Hz, 4H, 芳香族), 7.75 (d, J=8.1 Hz, 4H, 芳香族); ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ (ppm): 21.91, 29.60, 31.87, 35.97, 37.46, 42.23, 48.59, 72.28, 124.17, 128.16, 133.87, 153.21; M. p. 249-251°C; FD-MS: m/z 512 (M^+)

【0100】ポリマーの合成

実施例16: ポリマー92の合成

アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート15(0.68 g, 1.3ミリmol)と、9, 10-ジプロモ-2, 6-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン3(0.79 g, 1.3ミリmol)と、Aliquat(登録商標)336(0.10 g, 0.25ミリmol)を6.5 mLのトルエンに溶かした。この溶液に、2 Mの Na_2CO_3 水溶液(2.2 mL, 4.4ミリmol)を加えた。この反応混合物に乾燥窒素を15分間バブリングさせ、そして触媒テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(46 mg, 3 mol%)を添加した。反応を激しく還流しながら24時間加熱し、プロモ基を末端封鎖するために少

量のフェニルボロン酸を添加した。反応を 13 時間加熱し、ブロモベンゼンを添加してボロネート基を末端封鎖した。反応をさらに 6 時間加熱した後、200 mL のメタノールに注ぎ込んだ。析出したポリマーをメタノール、希 HCl 溶液で洗浄し、そして乾燥したところ、オフホワイトのポリマー 0.95 g (収率 95%) が得られた。次いで、このポリマーをアセトンで一晩かけてソックスレー抽出してオリゴマーと残留触媒を除去した。ポリマーをクロロホルムからメタノールへ 3 回再沈殿させて、黄色固体の最終ポリマー 0.86 g を得た。

【0101】実施例 17: ポリマー 47 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (1.00 g, 1.95 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 3 (0.81 g, 1.37 ミリモル) と、9, 9-ジ (3-ブプロモ-4-メトキシフェニル) フルオレン 9 (0.31 g, 0.58 ミリモル) と、Aliquat (登録商標) 336 (0.10 g, 0.25 ミリモル) を 9.5 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (3.2 mL, 6.4 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (70 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、0.99 g の黄色ポリマーが得られた。

【0102】実施例 18: ポリマー 129 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (1.00 g, 1.95 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 3 (0.81 g, 1.37 ミリモル) と、2, 6-ジ (2- (4-ブプロモフェニル) エチニル) -1, 5-ジヘキシルオキシナフタレン (化合物 13) (0.40 g, 0.58 ミリモル) と、Aliquat (登録商標) 336 (0.10 g, 0.25 ミリモル) を 9.5 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (3.2 mL, 6.4 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (70 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、1.18 g の黄色ポリマーが得られた。

【0103】実施例 19: ポリマー 74 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (0.90 g, 1.76 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 3 (0.83 g, 1.40 ミリモル) と、1, 4-ジブプロモベンゼン (0.08 g, 0.34 ミリモル) と、Aliquat (登録商標) 336 (0.09 g, 0.22 ミリモル) を 7.6 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水

液 (2.9 mL, 5.8 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (60 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、0.81 g の黄色ポリマーが得られた。

【0104】実施例 20: ポリマー 148 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (0.90 g, 1.76 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 3 (0.83 g, 1.40 ミリモル) と、5, 5'-ジブプロモ-2, 2'-ビチオフェン 10 (0.11 g, 0.34 ミリモル) と、Aliquat (登録商標) 336 (0.09 g, 0.22 ミリモル) を 7.6 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (2.9 mL, 5.8 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (60 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、0.85 g の黄色ポリマーが得られた。

【0105】実施例 21: ポリマー 147 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (0.90 g, 1.76 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 3 (0.83 g, 1.40 ミリモル) と、2, 5-ジブプロモチオフェン 10 (0.090 g, 0.34 ミリモル) と、Aliquat (登録商標) 336 (0.09 g, 0.22 ミリモル) を 7.6 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (2.9 mL, 5.8 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (60 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、0.86 g の黄色ポリマーが得られた。

【0106】実施例 22: ポリマー 91 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (0.90 g, 1.76 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモ-2, 6-ジ (2-エチルヘキシルオキシ) アントラセン 7 (0.79 g, 1.76 ミリモル) とを 7.6 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (2.9 mL, 5.8 ミリモル) と触媒テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (60 mg, 3 モル%) を添加した。重合及び精製後、0.64 g のオフホワイト色のポリマーが得られた。

【0107】実施例 23: ポリマー 90 の合成
ポリマー 92 の合成に用いた手順に従った。アダマンタン-1, 3-ジフェニル-2, 2-ジメチルトリメチレンジボロネート 15 (0.90 g, 1.76 ミリモル) と、9, 10-ジブプロモアントラセン (0.59 g, 1.76 ミリモル) とを 7.6 mL のトルエンに溶かした。この溶液に、2 M の Na_2CO_3 水溶液 (2.9 m

L、5.8ミリモル)と触媒テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(60mg、3モル%)を添加した。重合及び精製後、0.80gのオフホワイト色のポリマーが得られた。

【0108】EL装置の製作及び性能

実施例24

本発明の要件を満たすEL装置を以下のようにして構築した。有機EL媒体は単層のポリマー薄膜を有する。

(a) インジウム錫酸化物(ITO)を被覆したガラス基板を、市販の洗剤で超音波処理し、次いで脱イオン水で10リンスし、続いてトルエン蒸気で脱脂処理し、その後紫外線とオゾンに数分間晒した。

(b) ポリマーのトルエン溶液(30mLのトルエンに30mg含む)を2μmのテフロン(商標)フィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液をITO上に回転速度を制御しながらスピン塗布した。ポリマー薄膜の厚さは500~700Åの間にあった。

(c) ポリマー薄膜の上に、MgとAgを10:1の原

表1. 実施例によるポリマーの特性表示

ポリマー	M_w^a	$T_g(^{\circ}C)$	$T_i(^{\circ}C)$	UV (λ_{max} nm)	PL (λ_{max} nm) ^b	EL (λ_{max} nm)
47	11,000	392	194	395	454	460, 490
74	9,470	387	169	406	454	460, 496
91	6,750	518	NO ^c	376	431 ^d	448, 460
92	13,900	386	NO ^c	407	453	460, 500
129	12,400	374	162	390	454 ^d	462, 496
147	9,270	391	154	406	454	460, 496
148	8,300	397	150	395	453	460, 504

【0111】注釈：a=THF中ポリスチレン標品を用いたサイズ排除クロマトグラフィーで測定した重量平均分子量；b=400nmで励起；c=観測不可；d=375nmで励起；UVとPLはどちらも希トルエン溶液中で測定した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリマーを使用できる二層型EL装置の断面図である。

【図2】本発明によるポリマーを使用できる変型二層型EL装置の断面図である。

【図3】本発明によるポリマーを使用できる単層型EL装置の断面図である。

【図4】ポリマー129の吸収及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー129で製作した単層型EL装置のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフ

子比で含む厚さ2000Åのカソード層を付着させた。

【0109】上記の手順でEL装置の付着を完了した。その後、周囲環境から保護するため、装置を乾燥グローブボックスの中で気密包装した。EL装置の青色光は、約10Vにおいて約50cd/m²の出力を示した。表1に、本発明で合成したポリマーの特性をまとめた。ポリマーは妥当な分子量を有し、まだ高い T_g 及び T_i を示した。ポリマーの希薄溶液及び固体薄膜からUVスペクトル及びフォトルミネセンス(PL)スペクトルが得られ、またITO/ポリマー/Mg:Ag系EL装置からELスペクトルが得られた。EL装置の製作は実施例24で説明した。図4及び図5は、それぞれポリマー129及び91のUV、PL及びELの各スペクトルを示したものである。図6は、ポリマー129によるEL装置の電圧-電流特性を示したものである。

【0110】

【表1】

である。

【図5】ポリマー91の吸収及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー91で製作した単層型EL装置のエレクトロルミネセンススペクトルを示すグラフである。

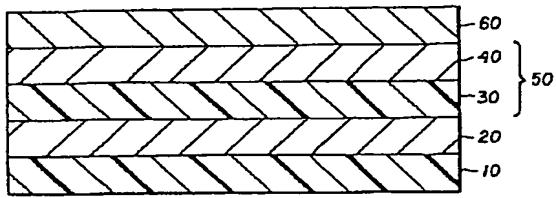
【図6】ポリマー129で製作した単層型EL装置の電圧-電流密度及び発光特性を示すグラフである。

【符号の説明】

10、100、1000…基板
20、200、2000…アノード
30、300…正孔輸送層
40、500…電子輸送層
50、600…EL媒体
60、700、4000…カソード
3000…発光層

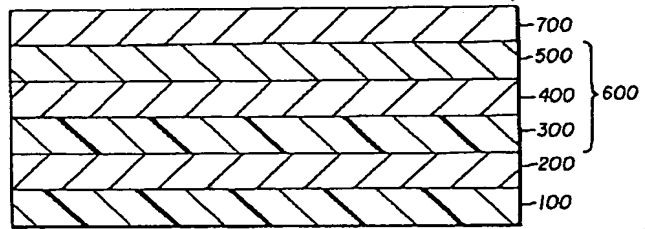
【図 1】

図 1



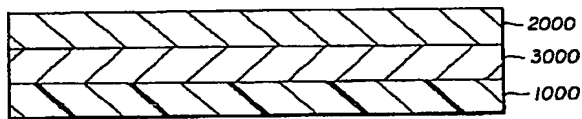
【図 2】

図 2



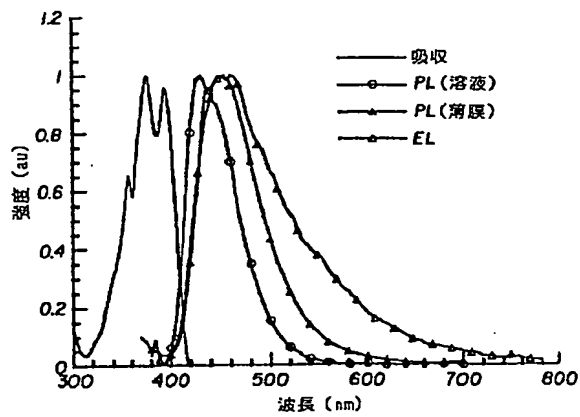
【図 3】

図 3



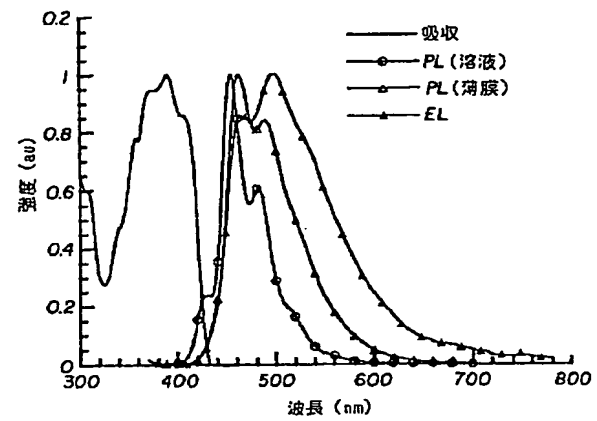
【図 5】

図 5



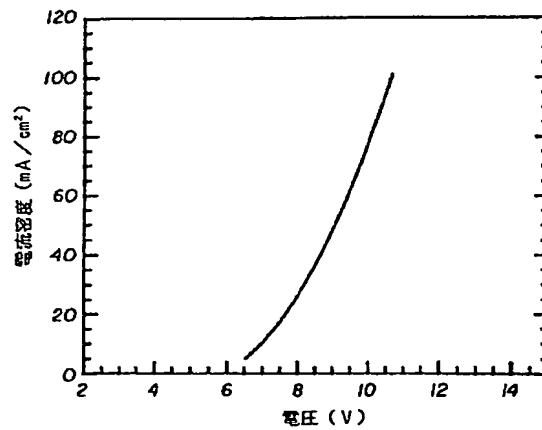
【図 4】

図 4



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72) 発明者 ケビン ピー. クリュベク
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, ルソー ドライブ 1175